

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-123824

(43)Date of publication of application : 02.08.1982

(51)Int.Cl.

C01G 23/07

(21)Application number : 56-005961

(71)Applicant : MITSUBISHI METAL CORP

(22)Date of filing : 20.01.1981

(72)Inventor : KOBAYASHI SHINICHIRO

YOSHIZUMI MOTOHIKO

ARAI HIDEO

OCHIAI MITSURU

(54) PREPARATION OF RUTILE-TYPE ULTRA-FINE TITANIUM OXIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain ultra-fine rutile titanium dioxide, by supplying titanium tetrachloride together with hydrogen and oxygen-containing gas through a burner to the flame, cooling the reaction product, and leaving the separated titanium oxide under specific temperature condition.

CONSTITUTION: Titanium tetrachloride is supplied together with a hydrogen-containing gas and an oxygen-containing gas through a burner to the flame. The product is rapidly separated from the flame and cooled below the dew point of the reaction products (water, hydrogen chloride and chlorine) to effect the gas-solid separation. The obtained ultra-fine amorphous titanium oxide is maintained at 600W1,200° C, pref. 650W1,000° C, esp. 700W850° C for 10W1,000min, pref. 10W 600min, esp. 10W360min. By this process, ultra-fine rutile titanium dioxide having a particle size of about 50W100µm, a specific surface area of about 10W40m²/g, and X-ray diffraction pattern with sharp peaks characteristic to rutile, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—123824

⑤ Int. Cl.³

C 01 G 23/07

識別記号

庁内整理番号

7202—4G

⑬ 公開 昭和57年(1982) 8月2日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑤ 超微粒状ルチル型酸化チタンの製造法

④ 特 願 昭56—5961

④ 出 願 昭56(1981) 1月20日

④ 発 明 者 小林慎一郎

東京都目黒区中央町2丁目21番
27号

④ 発 明 者 吉住素彦

浦和市大東3丁目16番9号

④ 発 明 者 荒井秀夫

群馬県邑楽郡板倉町下五箇1722

④ 発 明 者 落合清

小平市花小金井南町1の954花
小金井コーポ

④ 出 願 人 三菱金属株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5
番2号

④ 代 理 人 弁理士 松井政広

明 細 書

1. 発明の名称

超微粒状ルチル型酸化チタンの製造法

2. 特許請求の範囲

1. 四塩化チタンを水素を含有するガスおよび酸素を含有するガスとともにバーナーを経て爐に供給し、生成物を急速に爐区域から遠ざけ反応生成物(水、塩化水素および塩素)の露点以上に冷却して、気固分離することにより得られる超微粒状無定形の酸化チタンを600~1200℃の温度範囲に10~1000分間、置くことを特徴とする超微粒状ルチル型二酸化チタンの製造法。

2. 特許請求の範囲第1項記載の方法であつて、得られる超微粒状無定形酸化チタンの保持温度が650~1000℃である方法。

3. 特許請求の範囲第2項記載の方法であつて、得られる超微粒状無定形酸化チタンの保持温度が700~850℃である方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はルチル型結晶型を有する微粒状酸化チタンの製造法に関する。より具体的にいえば、四塩化チタンの高温加水分解によつて得られる二酸化チタンを熱処理することからなる100mμ以下の粒径を有するルチル型結晶型微粒状二酸化チタンの製造法に関する。

ルチル型の酸化チタンは樹脂・塗料・化粧品等に高練した場合、その強い屈折力および秀れた耐候性の故に、少量で白色を発現でき、紫外線遮蔽効果もある。しかし、表面被覆を目的とする塗料・化粧品等の分野では、従来よりも均質で沈降性のない塗布性能に優れたペーストを得るために100mμ以下の粒径で、かつ結晶型がルチル型の酸化チタンの存在が望まれていた。

従来、ルチル型の酸化チタンは、硫酸チタン水溶液にルチル化剤添加物を加えた上で中和し、生成する沈澱を焼成する方法(硫酸法)や四塩化チタンをルチル化促進の微量添加物とともに高温で分解酸化させる方法(塩素法)などが知られている。

また、 $100\text{ m}\mu$ 以下の粒径の微細な酸化チタンは四塩化チタンを酸素気流中で置き、高温で加水分解する方法（高温加水分解法）が知られている。硫酸法や塩素法のような従来法のルチル型の酸化チタンの製造法では、製造過程で粒成長が起こり、 $100\text{ m}\mu$ 以上の粒径しか得られない。

また、高温加水分解法による微細な酸化チタンは結晶型が無定形ないしアナターゼ型を含み、 100 ナンノメートル型とならない。

四塩化チタンを水素を含有するガスおよび酸素を含有するガスとともにバーナーを経て炉に供給し、生成物が急速に炉区域から遠ざけられ、水または反応生成物の露点以上に冷却して凝結後分離することにより得られる超微粒状無定形酸化チタンの製造法の反応機構を注意深く考察し、次のようを知見を得た。

$800\sim1200^\circ\text{C}$ の温度範囲の酸素気流中で、四塩化チタンは加水分解し、微細な酸化チタンないし水酸化チタンの核を生成する。この核が酸素気流バーナー部から生成した粉末の回収部へ冷却

されながら搬送される際に、核が衝突しながら、あるいは核のまわりに加水分解した酸化チタンが析出しながら粒成長する。適度に粒成長した酸化チタンは 600°C 以下では粒子の表面の活性を失いそれ以上粒成長しない。従つて、 $800\sim1200^\circ\text{C}$ のバーナー部から 600°C 以下の部分に搬送されるまでの時間を制御すれば、 $100\text{ m}\mu$ 以下の粒径を有する微細な酸化チタンを製造できる。

しかも、後生成時の $1000\sim1200^\circ\text{C}$ の温度では、ルチル型の酸化チタンの熱安定領域になるので、核はルチル型となつているものと推定される。しかし、 $600\sim1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で粒成長する際には、粒成長の時間がきわめて短かく、規則的に結晶成長する間がないため無定形ないしアナターゼ型の酸化チタンが粒成長する。従つて、最終的にX線回折パターンを観測すると一部アナターゼ型およびルチル型になつた無定形の超微粒状酸化チタンが得られている。

このように高温加水分解法によつて得られる超微粒状酸化チタンは核がルチル型であると考えら

れるため、ルチル型が安定な温度に比較的に長い時間置くことにより粉末の芯の部分から徐々に結晶化が進み、粒径が細かくなり、粒径 100 ナンノメートル型の酸化チタンが合成されるものと予測し、実施したところ、所期の成果が得られたものである。

一般には、酸化チタンの場合、生成時にアナターゼ型の結晶が成長すると、あとからルチル型が安定な温度範囲で熱処理してもルチル型に転移しないことが知られており、高温加水分解法によつて合成された超微粒状無定形二酸化チタンを熱処理した場合にのみ、ルチル化されるところから、特異な手法の組み合わせによる結果超微粒状ルチル型酸化チタンが合成されるものと解される。

即ち、本発明によれば、四塩化チタンを水素を含有するガスおよび酸素を含有するガスとともにバーナーを経て炉に供給し生成物を急速に炉区域から遠ざけ反応生成物（水、塩化水素および塩素）の露点以上に冷却して、気固分離することにより得られる超微粒状無定形の酸化チタンを $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度範囲に $10\sim1000$ 分の間、置くこ

とを特徴とする超微粒状ルチル型二酸化チタンの製造法が提供される。

熱処理の温度範囲は 600°C 未満であるとルチル型の熱安定領域ではないので、ルチル化が進行しない。 1200°C を越えると微粉末同志の焼結が激しく、微粉末の特徴である $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積値が得られなくなるので $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度範囲が必要である。

好ましい温度範囲は $850\sim1000^\circ\text{C}$ であり、より好ましくは $700\sim850^\circ\text{C}$ である。

熱処理時間は、熱処理温度との相関で決定されるべきものであるが、 $600\sim1200^\circ\text{C}$ の温度範囲において、 10 分未満であるとルチル化転移の割合が 50% を越えず、また 1000 分を越えると粒子相互の焼結も徐々に進行し、比表面積が $10\text{ m}^2/\text{g}$ を割るので好ましくない。従つて、 $10\sim1000$ 分間の熱処理時間が必要である。

好ましい、或いは、実務的な熱処理時間は $10\sim600$ 分であり、より好ましくは $10\sim360$ 分である。

この方法によつて得られた超微粒状ルチル型酸化チタンは50~100nmの粒径、10~40 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有し、従来製造可能とされていた200~500nm、5~8 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ のルチル型酸化チタン粉末と比しより微細であり、かつX線回折パターンもルチル型の鋭いピークを有し、ほぼ100%ルチル型の結晶となつている。

この粉末5gを50mlの蒸留水に添加し、よく攪拌しスラリー化したのち、内径約10mmの試験管に入れ、粉末の水中の分離沈降の速度を、同様に調製した従来法によるルチル型酸化チタン(200nm、6 $\mu\text{m}^2/\text{g}$)と比較すると、本発明の方法によつた酸化チタンは、沈降速度がきわめて遅く、60分で沈降が0.9cmとなるのに対して、従来品のルチル型酸化チタン粉末は60分で上澄が9cmとなり、この微粉末が塗料や化粧品に混合した際、秀れた分散性を示し得ることがわかる。

また、この他に、微細であり、かつルチル型を有していることはルチル型結晶表面を利用する融

媒などに応用した場合、効果が期待できる。

実施例の其他例

実施例1

水を40 $\text{g}/\text{分}$ 、空気を120 $\text{g}/\text{分}$ の割合で供給された微水素バーナー燃焼酸化チタンを150 $\text{g}/\text{分}$ の割合で導入し、生成エロゾルを90℃まで冷却しバグフィルターで気固分離して得られた比表面積50 m^2/g を有する超微粒状無定形酸化チタンを700℃の酸素雰囲気下で360分間置いた。回収した粉末をX線回折パターンで結晶形を調べたところ、完全なルチル型であり比表面積はBET法で35 m^2/g であつた。

実施例2

実施例1と同様の条件下で得られた超微粒状無定形酸化チタンを800℃の空気雰囲気下で60分間置いた。回収した粉末をX線回折パターンで結晶形を調べたところ、完全なルチル型であり(添付図面参照)、比表面積はBET法で25 m^2/g であつた。

実施例3

水を200 $\text{g}/\text{分}$ 、空気を560 $\text{g}/\text{分}$ の割合で供給された微水素バーナーに酸化チタンを480 $\text{g}/\text{分}$ の割合で導入し、生成エロゾルを150℃まで冷却しサイクロンで気固分離して得られた比表面積40 m^2/g を有する超微粒状無定形酸化チタンを900℃のアルゴン雰囲気下で20分間置いた。回収した粉末をX線回折パターンで結晶形を調べたところ完全なルチル型であり、比表面積はBET法で15 m^2/g であつた。

実施例4

実施例3と同様の条件下で得られた酸化チタンを100℃のダストチャンバーによつて気体状の水および反応生成物である塩化水素と分離したのちそのまま1000℃の空気で流動させた流動炉に導き、10分間流動させたのち、粉末を回収した。その粉末をX線回折パターンで結晶形を調べたところ、完全なルチル型であり、比表面積はBET法で12 m^2/g であつた。

本発明は非凡な着想に基づくもので、極めて簡単な手法で超微粒ルチル型二酸化チタンを得る方

法を提供するもので、塗料、化粧品分野において改良製品が生み出されるのみならず、新規な用途の開拓が期待される。

4.図面の簡単な説明

添付図面は実施例2によつて得られた超微粒ルチル型二酸化チタンのX線回折チャートをトレースしたものである。

特許出願人 三菱金属株式会社

代理人 弁護士 松井 政 広

